

锂离子电池正极材料 $\text{LiCoO}_2\text{-LiFePO}_4$ 的性能

汤小辉¹, 李国希¹, 高桂红¹, 胡金丰², 梁国标²

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2. 深圳市雄韬电源科技股份有限公司, 深圳 518120)

摘要: 研究用 $\text{LiCoO}_2\text{-LiFePO}_4$ 作正极的锂离子电池的电化学性能和安全性能。结果表明: 电池在 1、3 和 5C 倍率的放电容量分别为 347.7、327.2 和 322.5 mA·h, 5C 条件下的放电容量为 1C 放电容量的 92.8%。在 25 °C、1C 条件下循环 150 次的容量保持率为 100%; 在 -10 °C、1C 条件下的放电容量为 256.5 mA·h, 是 25 °C、1C 放电容量的 74.8%。电池具有很好的耐过充性能, 在 3C、10 V 条件下进行过充电, 电池不漏液、起火或爆炸。短路时电池的表面温度低于 LiCoO_2 电池的表面温度。

关键词: 锂离子电池; LiCoO_2 ; LiFePO_4 ; 电池性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Performance of $\text{LiCoO}_2\text{-LiFePO}_4$ cathode materials for lithium ion batteries

TANG Xiao-hui¹, LI Guo-xi¹, GAO Gui-hong¹, HU Jin-feng², LIANG Guo-biao²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Shenzhen Center Power Technology Co., Ltd., Shenzhen 518120, China)

Abstract: The electrochemical properties and safety performance of the cathode materials made up of LiCoO_2 and LiFePO_4 for lithium ion batteries were investigated. The results show that the discharge capacities of the battery at 1, 3 and 5C are 347.7, 327.2 and 322.5 mA·h, respectively. And the discharge capacity at 5C is 92.8% of that of 1C. When cycling at 25 °C and 1C, the capacity retention rate is 100% after 150 cycles, and the discharge capacity of 256.5 mA·h at -10 °C and 1C is 74.8% compared with that at 25 °C and 1C. When the batteries are over charged at 10 V and 3C, there are no electrolyte leakage, fire and blast on the batteries, which shows an excellent resistance to overcharge voltage. The surface temperature of the batteries tested with short-circuit tester is lower than that of LiCoO_2 batteries.

Key words: lithium-ion battery; LiCoO_2 ; LiFePO_4 ; battery performance

由于环境日益恶化和对能源的巨大需求, 作为绿色能源的锂离子电池由于电压和比能量高、无记忆效应、自放电小等优点^[1], 在航空航天、航海、人造卫星、小型医疗仪器及军用通讯设备领域逐步替代传统的电池。 LiCoO_2 的电化学性能优异, 已成为目前应用最广泛的正极材料^[2]。但由于 LiCoO_2 材料具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状岩盐结构, 因此, 电池的循环寿命和耐过充等性能还需要进一步改善和提高^[3]。

在 LiCoO_2 中加入镍基材料可以提高电池的耐过充性能^[4]。在 LiCoO_2 中掺杂 Ni^{2+} 等金属离子和进行表面修饰如包覆 P_2O_5 、 Al_2O_3 和 MgO 等氧化物, 可以延长电池的循环寿命^[5-9]。但掺杂和包覆的成本高、工艺复杂、产品性能不稳定^[10]。将 LiCoO_2 与其他含锂氧化物共混, 可以降低成本、提高电池的耐过充性能和循环性能。如 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 按质量比 1:1 混合, 可提高电池的倍率及循环性能^[11-12]。

基金项目: 国家火炬计划项目(2007GH050180)

收稿日期: 2010-10-16; 修订日期: 2011-03-30

通信作者: 李国希, 教授, 博士; 电话: 0731-88821870; E-mail: liguoxi@hnu.edu.cn

LiFePO₄ 具有价廉、电池耐过充性能好、循环寿命长和环境友好等优点, 被广泛用于动力电池, 但其低温性能较差^[13-16]。

本文作者在 LiCoO₂ 中混合 LiFePO₄ 作为锂离子电池正极材料, 以提高电池的循环寿命和耐过充能力。

1 实验

1.1 正极材料

正极材料为 LiCoO₂ 和 LiFePO₄, 其粒径、比表面积和振实密度分别采用 BT-9300ST 型激光粒度分布仪、3H-2000A 智能型全自动氮吸附比表面积仪和 BT-300 型振实密度测试仪测量。

1.2 正极制备与电池装配

将质量比为 1:1 真空烘干的 LiCoO₂ 和 LiFePO₄ 混合均匀。用 N-甲基吡咯烷酮作溶剂, 将质量比为 93:1.5:1.5:4 正极材料、导电剂 KS₆、Super-P 和粘结剂聚偏氟乙烯高速机械搅拌 10 h。浆料涂覆在铝箔上, 在 90 °C 干燥 12 h 后碾压。每个正极片的活性物质约为 3.1 g。极片使用前在真空烘箱中与 95 °C 干燥 24 h。石墨作负极, 隔膜采用单层聚丙烯, 电解液为 1 mol/L LiPF₆(EC+PC+DMC)。在充满氩气的手套箱中组装成容量为 340 mA·h 的方形铝壳电池。

1.3 电池性能测试

用 CT-3008W-5V30A-T 型新威电池测试系统测量电池的充放电性能, 测试电压为 2.5~4.2 V, 先用 1C 电流倍率充至 4.2 V, 再用恒压充电至截止电流倍率为 0.01C。用 CT-3001W-70V100A-TF 型新威电池测试系统测量电池的耐过充性能, 在满电态用 3C 电流倍率充至 10 V 后, 恒压充电直到电池表面温度约为 45 °C 时, 停止测试。用 BE-1000A 型电池短路试验仪进行电池的短路实验, 在满电态用铜线将正极和负极短接, 当电池表面温度低于其短路峰值温度时停止测试。用 WKC-1310 测温仪测量电池的表面温度。电池的高低温试验在 GDJS-225 型高低温交变湿热试验箱中进行。

2 结果与讨论

2.1 正极材料的物理性质

表 1 所列 LiCoO₂ 和 LiFePO₄ 的粒径 D_{50} 、比表面积和振实密度。与 LiCoO₂ 相比, LiFePO₄ 的粒径

表 1 正极材料的物理性质

Table 1 Physical performance of cathode materials

Cathode material	Particle size, $D_{50}/\mu\text{m}$	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Tap density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
LiFePO ₄	3.15~3.54	39.2~39.5	1.0~1.1
LiCoO ₂	11.17~12.66	0.4~0.6	2.8~3.0

D_{50} 较小、比表面积较大、振实密度较低。

图 1 所示为 LiCoO₂ 与 LiFePO₄ 的粒径分布曲线。LiCoO₂ 材料的颗粒粗、分布窄, $D_{10}\sim D_{90}$ 粒径分布在 5.60~21.32 μm 。LiFePO₄ 材料颗粒细、分布宽, $D_{10}\sim D_{90}$ 粒径分布在 0.69~9.49 μm 。LiFePO₄ 的粒径小、比表面积大, 但颗粒之间存在较强的静电力、范德华力, 在溶剂中难分散, 导致浆料流动性差。LiCoO₂ 粒径大、比表面积小、易分散。因此, 两者经过混合, 可以起到优势互补的作用, 解决 LiFePO₄ 难分散的问题。

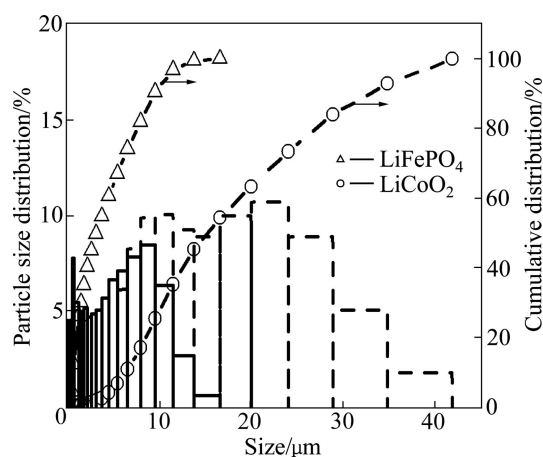


图 1 LiCoO₂ 与 LiFePO₄ 的粒度和累积分布曲线

Fig. 1 Particle size and cumulative distribution curves of LiCoO₂ and LiFePO₄

2.2 1C 充放电性能

图 2 所示为混合材料电池的 1C 充放电性能。充电时, LiFePO₄ 首先发生氧化反应: $\text{LiFePO}_4 - x\text{Li}^+ - xe^- \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4 (0 < x \leq 1)$, 反应电位为 3.3 V(vs Li⁺/Li); 随后, LiCoO₂ 发生氧化反应: $\text{LiCoO}_2 - x\text{Li}^+ - xe^- \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 (0 < x \leq 0.5, \text{当 } x > 0.5 \text{ 时, LiCoO}_2 \text{ 的结构发生改变})$, 反应电位为 3.8 V, 因此, 充电曲线分别在 3.3 V 和 3.8 V 出现平台。放电过程刚好与充电过程相反。这说明混合材料保持了 LiCoO₂ 和 LiFePO₄ 的充放电曲线特征。

2.3 倍率性能

图 3 所示为混合材料电池的倍率放电性能。电池

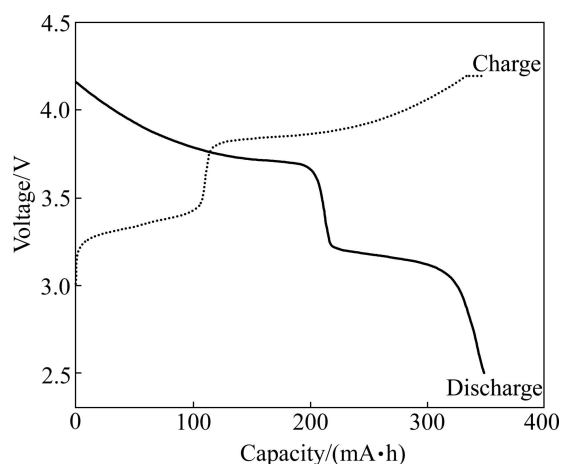


图2 混合材料电池的1C充放电性能

Fig. 2 1C charge-discharge performance of mixed material for battery

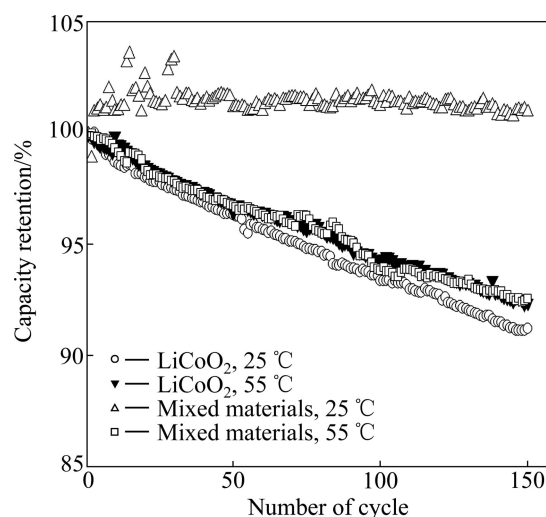


图4 电池在25 °C和55 °C的1C循环性能

Fig. 4 1C cycling performances of batteries at 25 °C and 55 °C

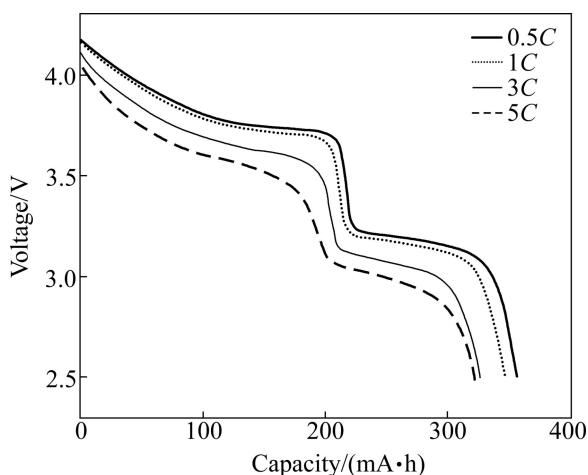


图3 混合材料电池的倍率放电性能

Fig. 3 Rate discharge performance of mixed material battery

的倍率性能良好, 以0.5、1、3和5C放电, 容量分别为357.1、347.7、327.2和322.5 mA·h, 5C时的放电容量是1C的92.8%, 说明电池的大电流放电性能较优。

2.4 循环性能

图4所示为混合材料电池和 LiCoO_2 电池在25 °C、1C和55 °C、1C的容量保持率随循环次数的变化曲线。25 °C下, 混合材料电池在1C循环150次的容量保持率为100%, 具有优异的循环性能; LiCoO_2 电池容量保持率为91.2%。混合材料电池在55 °C循环150次的容量保持率约为92.5%, 与 LiCoO_2 电池的基本相同。可见, 在 LiCoO_2 中加入 LiFePO_4 可以提高 LiCoO_2 电池在25 °C时的循环寿命。混合材料电池在25 °C的循

环寿命比 LiCoO_2 电池的长是因为 LiFePO_4 的粒径小, 分布在 LiCoO_2 颗粒的间隙, 起到表面包覆作用, 防止 LiCoO_2 在充电过程中与电解液接触而引起 Co^{4+} 溶解或非活性物质的生成^[9], 提高电池的循环稳定性。但混合材料电池的高温循环性能比常温的差, 这可能是由于电解液中锂盐 LiPF_6 在高温下不稳定、易分解, 与 H_2O 反应生成 HF , 造成活性物质及其表面固体保护膜溶解, 生成的金属离子在充电时沉积在负极表面, 堵塞 Li^+ 的迁移通道, 且由于生成不溶性物质 LiF , 使 Li^+ 浓度降低, 造成容量的不可逆损失, 从而降低了混合材料电池在高温下的循环寿命, 这与文献[16]的结果一致。

LiCoO_2 电池在55 °C、1C下循环150次的容量保持率稍高于25 °C时的, 这可能是在55 °C时, 电解液的电导率增大, 降低了 Li^+ 在电解液中的传输和极化内阻, 在一定程度上改善了电池的循环性能。

2.5 低温放电性能

图5所示为用混合材料和 LiFePO_4 作正极的电池在-10 °C、1C和25 °C、1C的放电性能。混合材料电池的放电性能比 LiFePO_4 的有显著改善。如混合材料电池在-10 °C、1C的放电容量为256.5 mA·h, 是25 °C、1C时放电容量的74.8%; LiFePO_4 电池在-10 °C、1C的放电容量为217.9 mA·h, 仅为25 °C、1C放电容量的63.5%。 LiCoO_2 在低温时的电子导电性和锂离子扩散系数都大于 LiFePO_4 材料的, 降低了低温时的电化学反应电阻和浓差极化电阻^[17-18]。

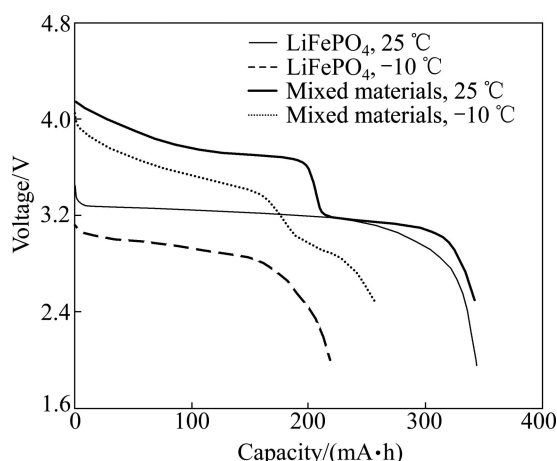


图 5 电池在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 1C 和 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 1C 时的放电性能

Fig. 5 Discharge performance of batteries at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1C and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1C

2.6 短路性能

图 6 所示为混合材料电池和 LiCoO_2 电池在短路时电压和温度随时间的变化曲线。两种电池在短路时，电压都从 4.2 V 迅速降为 0 V 。但 LiCoO_2 电池表面温度上升速度较快，在 50 s 时达到最大值 $106.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，电池发生漏液；混合材料电池表面的最高温度仅为 $71.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，电池外形没有发生任何变化。因此，混合材料电池在短路时的安全性能优于 LiCoO_2 材料的。

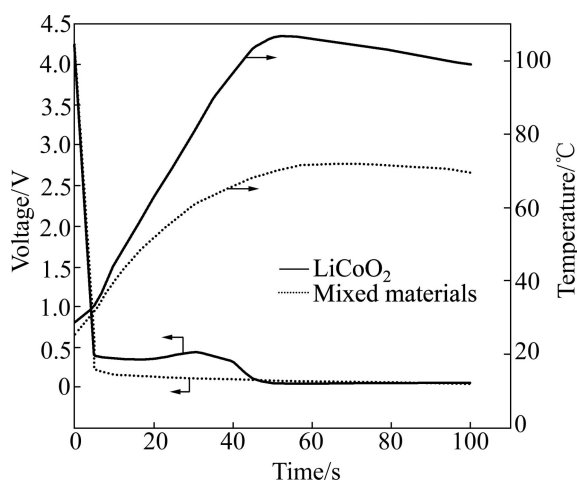


图 6 电池短路时电压和温度随时间的变化

Fig. 6 Changing curves of voltage and temperature with short-circuit time for batteries

2.7 过充性能

图 7 所示为混合材料电池和 LiCoO_2 电池在过充时电压和温度随时间的变化曲线；图 8 所示为这两种电池过充后的外观。在 3C 、 10 V 条件下过充， LiCoO_2

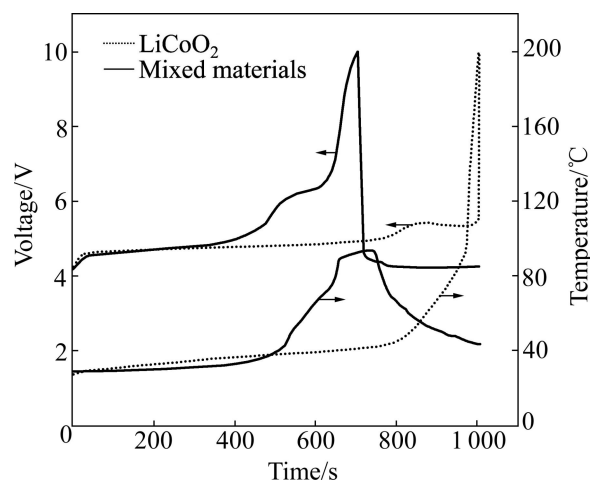


图 7 电池过充时电压和温度随时间的变化曲线

Fig. 7 Changing curves of voltage and temperature with overcharge time for batteries

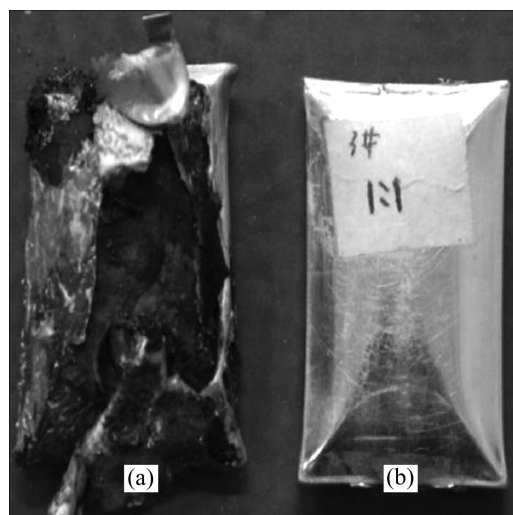


图 8 电池过充后的外观

Fig. 8 Appearance of batteries after overcharge: (a) LiCoO_2 battery; (b) Mixed material battery

电池约在 16 min 后发生爆炸；混合材料电池不发生漏液、起火或爆炸，只发生严重鼓胀，表面最高温度为 $89.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。可见，加入 LiFePO_4 改善了 LiCoO_2 电池的耐过充电性能。

短路及过充试验表明：混合材料电池的表面温度低于 LiCoO_2 电池的，这主要归因于 LiFePO_4 的结构和热稳定性。 LiCoO_2 大颗粒表面上的 LiFePO_4 延缓了 LiCoO_2 在高电位下结构的坍塌时间、降低了 CoO_2 的生成速率，同时减弱了 LiCoO_2 在大电流下与电解液之间的相互作用，能有效控制热量的产生或积累，间接起到对 LiCoO_2 结构的保护作用。

3 结论

1) 在 LiCoO_2 中按质量比 1:1 加入 LiFePO_4 作锂离子电池的正极材料, 显著改善了电池的综合性能。电池具有良好的倍率放电性能, $5C$ 时的放电容量为 $1C$ 时放电容量的 92.8%; 在 25°C 、 $1C$ 循环 150 次的容量保持率为 100%, 比 LiCoO_2 电池的提高了 8.8%; 在 -10°C 、 $1C$ 条件下, 其放电容量保持率为 74.8%, 比 LiFePO_4 电池的提高了 11.3%。

2) 混合材料电池具有良好的安全性能, 在过充或短路时不发生漏液、起火或爆炸。这种 $\text{LiCoO}_2\text{-LiFePO}_4$ 混合正极材料有望应用于动力电池领域。

REFERENCES

- [1] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1-6.
HUANG Ke-long, WANG Zhao-xiang, LIU Su-qin. Principles and critical technology of lithium-ion battery[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 1-6.
- [2] 刘云建, 胡启阳, 李新海, 王志兴, 郭华军, 彭文杰. 钴酸锂的再生及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 984-989.
LIU Yun-jian, HU Qi-yang, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie. Recovery of LiCoO_2 and its electrochemical performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 984-989.
- [3] PENG Z S, WAN C R, JIANG C Y. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 1998, 72(2): 215-220.
- [4] LIN C H, SHEN C H, PRINCE A M, HUANG S M, LIU R S. Electrochemical studies on mixtures of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ and LiCoO_2 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Solid State Communications, 2005, 133(10): 687-690.
- [5] CHOI Y M, PYUN S I, BAE J S, MOON S I. Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO_2 and LiCoO_2 electrodes[J]. Journal of Power Sources, 1995, 56(1): 25-30.
- [6] CHO J, LEE J G, KIM B, PARK B. Effect of P_2O_5 and AlPO_4 coating on LiCoO_2 cathode material[J]. American Chemical Society, 2003, 15(16): 3190-3193.
- [7] CHO J, KIM Y J, PARK B. Novel LiCoO_2 cathode material with Al_2O_3 coating for a lithium-ion cell[J]. American Chemical Society, 2000, 12(12): 3788-3791.
- [8] LIU L J, WANG Z X, LI H, CHEN L Q, HUANG X J. Al_2O_3 -coated LiCoO_2 as cathode material for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152/153: 341-346.
- [9] WANG H, ZHANG W D, ZHU L Y, CHEN M C. Effect of LiFePO_4 coating on electrochemical performance of LiCoO_2 at high temperature[J]. Solid State Ionics, 2007, 178: 131-136.
- [10] 王力臻, 闰继, 谷书华, 蔡洪波. 锂离子电池复合/混合正极材料的研究进展[J]. 电池, 2009, 39(1): 40-43.
WANG Li-zhen, YAN Ji, GU Shu-hua, CAI Hong-bo. Research progress in complex/blend cathode materials for Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2009, 39(1): 40-43.
- [11] KIM H S, KIM S I, KIM W S. A study on electrochemical characteristics of $\text{LiCoO}_2/\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mixed cathode for Li secondary battery[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(4): 1457-1461.
- [12] LIU X J, ZHU G Y, YANG K. A mixture of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and LiCoO_2 as positive active material of LIB for power application[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 1126-1130.
- [13] 白咏梅, 邱鹏, 文中流, 韩绍昌. $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ 复合材料的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1572-1576.
BAI Yong-mei, QIU Peng, WEN Zhong-liu, HAN Shao-chang. Synthesis and electro-chemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{PANI}$ composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(8): 1572-1576.
- [14] STRIEBEL K, SHIM J, SRINIVASAN V, NEW M J. Comparison of LiFePO_4 from different sources[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): A664-A670.
- [15] KOLTYPIN M, AURBACH D, NAZAR L, ELLIS B. More on the performance of LiFePO_4 electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(6): 1241-1250.
- [16] AMINE K, LIU J, BELHAROUAK I. High-temperature storage and cycling of $\text{C-LiFePO}_4/\text{graphite}$ lithium-ion cells[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(7): 669-673.
- [17] PAULSEN J M, MULLER J R, DAHN J R. Layered LiCoO_2 with a different oxygen stacking (O_2 structure) as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(2): 508-516.
- [18] YAMAD A, HOSOYA M, CHUNGS C. Olivine-type cathodes achievements and problems[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119/121: 232-238.

(编辑 陈卫萍)